

STUDY OF DOUBLE PROTONS MIGRATION MECHANISM IN SUPRAMOLECULAR STRUCTURES OF ACETIC ACID-WATER AND ACETIC ACID-AMMONIA BY *AB INITIO* METHOD

Studi Mekanisme Migrasi Proton Ganda Pada Struktur Supramolekul Asam Asetat-Air dan Asam Asetat-Ammoniak dengan Metode Ab Initio

Karna Wijaya, Iqmal Tahir dan Harnowo

Chemistry Department, Faculty of Mathematics and Natural Sciences
Gadjah Mada University, Yogyakarta

ABSTRACT

*The theoretical study of double protons migration mechanism on acetic acid-water and acetic acid-ammonia associations has been carried out. The research covered determinations the reactant, transition state and product structures. To gain the goal, the research was conducted in three steps, i.e. (i) designing the reactant, transition state and product models, (ii) optimizing of structures, and (iii) calculating of their uncorrected total energy and frequencies with ab initio methods (basis set 6-31G**). All calculations were performed using Hyperchem ver 5.0 for Windows and Gaussian 94W package program. The computational study result showed that the calculated structures were in good agreement with the hypothetical structures.*

Keywords: double protons migration, acetic acid, water, ammonia, molecular mechanics and ab-initio.

PENDAHULUAN

Ikatan hidrogen adalah salah satu ikatan non kovalen yang mempunyai peran penting dalam penentuan struktur dan aktivitas biologi, *self-organization*, di dalam ilmu bahan, ilmu fisika dan ilmu kimia.

Dalam penentuan struktur dan aktivitas biomolekul tersebut, banyak fungsi potensial ikatan hidrogen diusulkan untuk mempelajari konformasi dan energi dari molekul-molekul tersebut. Beberapa dari fungsi potensial tersebut ditentukan dengan menggunakan struktur kristal dan panas sublimasi dari kristal molekul yang mengandung ikatan hidrogen. Analisis statistik dari parameter geometri ikatan hidrogen yaitu distribusi dari panjang ikatan hidrogen dan sudut ikatan dalam kristal molekul, menunjukkan bahwa panjang ikatan dan sudut ikatan tergantung pada keadaan molekul tersebut [1,2]

Ikatan hidrogen mula-mula dibuktikan dari perbandingan sifat fisik senyawa hidrogen, misalnya pada titik didih abnormal dari NH_3 , H_2O , HF yang mengandung asosiasi molekul tersebut pada fasa cairnya. Studi intensif tentang ikatan hidrogen sebagai spesies kunci dalam air, protein dan DNA, telah banyak dilakukan baik secara eksperimen maupun teoritis [3]. Beberapa tipe ikatan hidrogen berperan penting dalam aktivitas molekul biologi [4]. Karakteristik yang paling penting

untuk dieksplorasi adalah dari ikatan hidrogen meliputi kekuatan, geometri dan arah ikatan terhadap molekul akseptor [5].

Dewasa ini riset dengan menggunakan komputer sudah banyak dilakukan oleh para peneliti kimia. Ilmu kimia yang sebelumnya identik dengan riset di laboratorium, sejak dua dekade yang lalu mulai berubah dengan mulai banyaknya kimiawan yang mempelajari kimia teoretis.

Eksperimen dengan komputer (kimia komputasi) merupakan jembatan penghubung antara eksperimen dan teori. Dalam hal ini, model masih tetap menggunakan hasil dari pakar kimia teoretis, tetapi perhitungan dilakukan dengan komputer berdasarkan atas algoritma yang dituliskan dalam bahasa pemrograman. Dengan menggunakan kimia komputasi, selain dimungkinkan dapat menghitung sifat molekul yang kompleks dengan hasil perhitungan yang berkorelasi secara signifikan dengan eksperimen, dengan kimia komputasi biaya dan waktu untuk penelitian dapat ditekan.

Penelitian ini bertujuan untuk:

1. Memperkirakan struktur keadaan transisi migrasi proton dalam suatu asosiasi asam asetat dengan air dan ammoniak.
2. Menghitung energi aktivasi migrasi proton dalam asosiasi asam asetat dengan air dan ammoniak.

METODE PENELITIAN

Perangkat keras

Penelitian ini sepenuhnya menggunakan perangkat komputer dengan spesifikasi :

- Processor tipe Pentium(r)II PC Intel 233 MMX™ Technology
- Harddisk 3.2 GB
- RAM (Random Acces Memory) 32 MB

Perangkat lunak

Untuk menentukan spesifikasi molekul digunakan perangkat lunak *Hyperchem versi 5.0 for Windows* yang diproduksi oleh *Hypercube Inc.* dengan menggunakan metode mekanika molekular. Optimisasi geometri terhadap molekul awal hasil perhitungan dari *Hyperchem* dilakukan dengan menggunakan metode *ab initio* yang disediakan pada perangkat lunak *GAUSSIAN 94W* produksi *Gaussian Inc.*

Prosedur Penelitian

Penentuan spesifikasi molekul awal

Langkah ini digunakan untuk menentukan spesifikasi molekul awal dari molekul-molekul yang akan diteliti. Penentuan spesifikasi molekul awal suatu struktur dalam bentuk koordinat kartesius dilakukan dengan program *Hyperchem version 5.0*. Penentuan spesifikasi molekul awal dilakukan dengan menggambar struktur yang akan ditentukan spesifikasinya, mulai dari atom atom yang ada dalam molekul, ikatan yang ada di dalamnya dan muatan-muatan yang ada. Gambar yang telah dibuat kemudian dioptimisasi geometri dengan langkah-langkah :

Setup : *Molecular Mechanics*
 Meth : *MM+ (Electrostatic: Atomic Charges, Cutoffs: None)*
 Compute : *Geometri Optimization*
 Algorithm : *Polak Ribiere*
 RMS gradient of : *0.01 kcal(A mol)*
 Accelerate Convergence : *YES*

Dari langkah-langkah tersebut akan didapatkan spesifikasi molekul awal yang akan digunakan untuk perhitungan selanjutnya.

Optimisasi geometri dan perhitungan frekuensi

Optimisasi dan perhitungan frekuensi dilakukan setelah didapatkan hasil dari tahap pertama dari proses spesifikasi struktur molekul awal maka dilanjutkan dengan tahap optimisasi dan perhitungan frekuensi. Langkah optimisasi geometri dan perhitungan frekuensi dilakukan dengan menggunakan perangkat lunak *GAUSSIAN 94W*.

Dalam optimisasi geometri dan perhitungan frekuensi ini digunakan input yang meliputi :

- %Section :%Chk=nama file
- Route Section:#UHF basis set Opt:
- Charge and Multiplicity: 0 1

Dalam penelitian ini basis set yang digunakan adalah 6-31G**.

Penentuan keadaan transisi

Hasil dari optimisasi geometri dan perhitungan frekuensi akan menghasilkan data energi dan frekuensi. Struktur transisi terjadi jika :

1. Optimisasi geometri menemukan energi minimum.
2. Perhitungan frekuensi menghasilkan hanya satu frekuensi imajiner (ditandai dengan harga negatif pada frekuensi yang bersangkutan).

Pembuatan alur energi potensial

Pada langkah optimisasi geometri dan perhitungan frekuensi akan didapatkan hasil berupa data energi dan frekuensi untuk masing-masing struktur. Dari data yang didapatkan tersebut dapat dibuat suatu aluran energi potensial dari senyawa dari struktur awal, keadaan transisi dan keadaan akhir. Aluran energi potensial ini menggambarkan besarnya energi selama proses terjadinya reaksi.

Perhitungan energi aktivasi migrasi proton

Perhitungan energi aktivasi dilakukan dengan menghitung data energi dan profil diagram energi. Dari data akan dapat ditentukan energi aktivasi dari migrasi proton. Energi aktivasi adalah besarnya selisih antara energi pada struktur keadaan awal dengan struktur keadaan transisi.

HASIL PENELITIAN DAN PEMBAHASAN

Dalam penelitian ini telah dilakukan penentuan spesifikasi molekul awal dari struktur asam asetat-air dan asam asetat-amoniak. Dari hasil penentuan struktur awal molekul ini kemudian dilakukan optimisasi geometri dan perhitungan frekuensi sehingga didapatkan struktur dengan energi yang terendah. Optimisasi geometri juga dilakukan terhadap struktur transisi yang diperkirakan dan struktur akhir dari mekanisme migrasi proton. Dari hasil perhitungan-perhitungan tersebut kemudian ditentukan struktur transisi dan energi aktivasi dari mekanisme migrasi proton senyawa yang diteliti.

Penentuan Spesifikasi Molekul Awal

Sebagai langkah pertama dari penelitian ini adalah penentuan spesifikasi dari molekul awal dari senyawa yang akan diteliti. Langkah ini dilakukan untuk memberikan gambaran dari molekul awal tentang macam ikatan, jumlah atom dan atom apa

saja yang ada dalam molekul tersebut. Data ini kemudian akan dipakai sebagai masukan dalam langkah perhitungan selanjutnya. Penentuan spesifikasi molekul awal dari struktur asam asetat-air dan asam asetat-amoniak dilakukan dengan menggunakan perangkat lunak *Hyperchem version 5.0*. Perangkat lunak ini dipilih dalam penentuan spesifikasi molekul awal karena merupakan perangkat lunak yang paling populer, mudah untuk mengoperasikan dan waktu yang dibutuhkan relatif singkat.

Langkah penentuan spesifikasi awal ini hanya bertujuan untuk memberikan masukan untuk langkah selanjutnya, untuk itu dalam penggunaan perangkat lunaknya cukup digunakan metode mekanika molekular. Pemakaian metode ini dipilih karena metode ini tergolong metode yang sederhana karena perhitungan energinya hanya melibatkan interaksi inti atom tanpa memperhitungkan elektron dan struktur elektronisnya dalam molekul.

Dengan menggunakan spesifikasi tersebut kemudian ditentukan semua struktur yang diperlukan perhitungan perhitungan selanjutnya. Struktur tersebut meliputi struktur keadaan awal, struktur transisi dan struktur keadaan akhir dari asosiasi asam asetat-amoniak dan asam asetat-air. Parameter yang diperlukan untuk penentuan spesifikasi awal ini adalah unsur-unsur dalam molekul yang akan ditentukan spesifikasinya dan jenis ikatan yang ada dalam molekul atau asosiasi molekul yang akan ditentukan spesifikasinya.

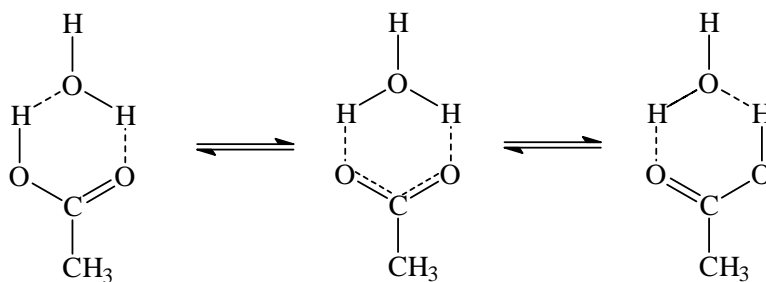
Penentuan spesifikasi molekul awal ini diawali dengan penggambaran molekul-molekul yang diinginkan dengan menggunakan program *Hyperchem*. Setelah didapatkan macam atom, banyaknya atom, dan jenis ikatan-ikatannya, langkah selanjutnya adalah dengan optimisasi geometri dari molekul awal tersebut. Metode yang digunakan untuk menentukan spesifikasi molekul atau asosiasi molekul ini adalah *molecular mechanic*.

Penentuan spesifikasi molekul awal menghasilkan data berupa koordinat kartesian yang menunjukkan koordinat dari masing-masing atom yang ada dalam setiap molekulnya.

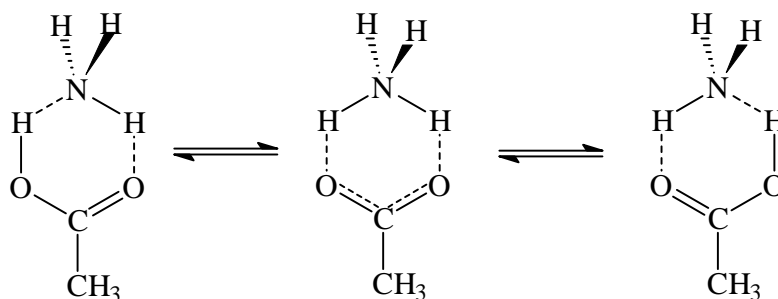
Hasil penentuan spesifikasi molekul untuk asosiasi asam asetat-air ditunjukkan pada gambar 1 masing masing (a) menunjukkan reaktan, (b) keadaan transisi dan (c) produk. Data koordinat dari setiap atom penyusun molekul disajikan pada tabel 1, 2 dan 3. Untuk kasus asosiasi asam asetat-amoniak, struktur disajikan pada gambar 2. Data koordinat disajikan pada tabel 4, 5 dan 6.

Optimisasi Geometri dan Perhitungan Frekuensi

Optimisasi geometri dilakukan untuk menentukan struktur geometri yang menghasilkan energi paling rendah. Dengan menggunakan perangkat lunak *GAUSSIAN 94W* dilakukan optimisasi geometri dan perhitungan frekuensi terhadap struktur awal, transisi, dan struktur akhir dari molekul-molekul yang diteliti.



Gambar 1 Migrasi proton pada asosiasi asam asetat-air



Gambar 2 Migrasi proton pada asosiasi asam asetat-amoniak

Tabel 1 Koordinat molekul awal asosiasi asam asetat-air pada keadaan awal

Atom	Nomor atom	Koordinat (Å)		
		x	y	z
C	6	0,792240	0,011041	3,474011
C	6	0,533796	-1,485354	3,700907
O	8	0,410519	0,584224	2,281448
O	8	1,342229	0,549117	4,443682
H	1	0,580721	1,359510	2,247396
H	1	1,057430	-2,076193	2,947495
H	1	-0,535208	-1,696132	3,639945
H	1	0,897093	-1,763721	4,689279
H	1	1,374201	2,003608	3,718909
O	8	1,201187	2,474567	3,062472
H	1	1,289142	3,208695	2,861849

Tabel 2 Koordinat molekul awal asosiasi asam asetat-air pada keadaan transisi

Atom	Nomor atom	Koordinat (Å)		
		x	y	z
C	6	0,768986	-0,027946	3,441924
C	6	0,533261	-1,485519	3,699767
O	8	0,322042	0,328805	2,218138
O	8	1,368980	0,600719	4,476889
H	1	1,057425	-2,076189	2,947504
H	1	-0,535197	-1,696132	3,639946
H	1	0,897068	-1,763774	4,689250
H	1	1,364765	1,995822	3,701478
H	1	0,777332	1,842457	2,434538
O	8	1,123886	2,264665	2,999886
H	1	1,264801	3,186455	2,818074

Tabel 3 Koordinat molekul awal asosiasi asam asetat-air pada keadaan akhir

Atom	Nomor atom	Koordinat (Å)		
		x	y	z
C	6	0,792240	0,011041	3,474011
C	6	0,533796	-1,485354	3,700907
O	8	0,410519	0,584224	2,281448
O	8	1,342229	0,549117	4,443682
H	1	0,580721	1,359510	2,247396
H	1	1,057430	-2,076193	2,947495
H	1	-0,535208	-1,696132	3,639945
H	1	0,897093	-1,763721	4,689279
H	1	1,374201	2,003608	3,718909
O	8	1,201187	2,474567	3,062472
H	1	1,289142	3,208695	2,861849

Tabel 4 Koordinat molekul awal asosiasi asam asetat-amoniak pada keadaan awal

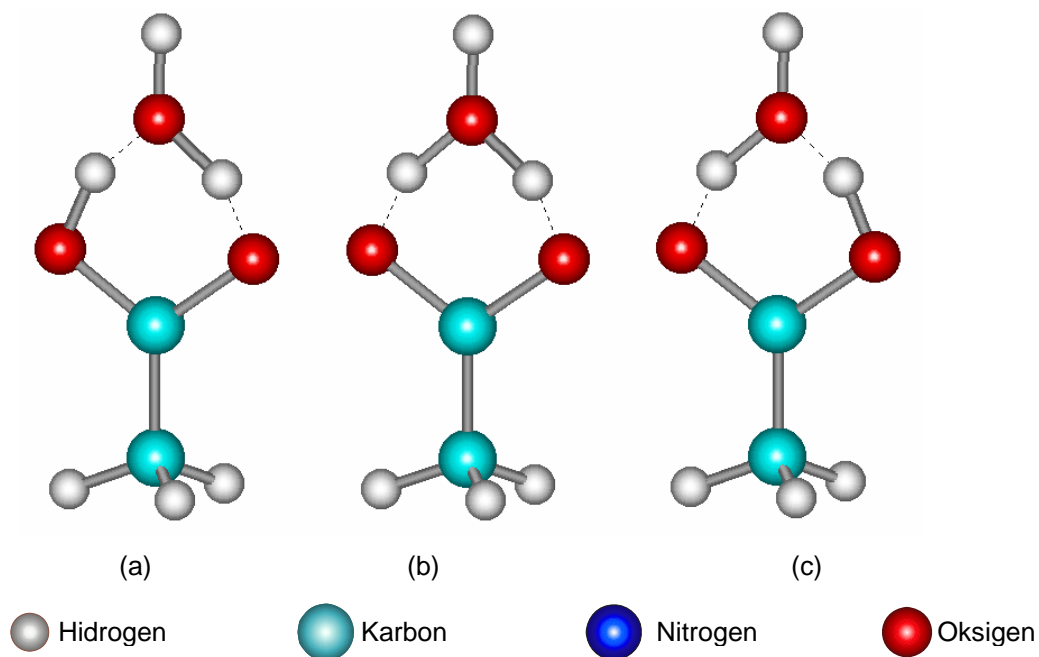
Atom	Nomor atom	Koordinat (Å)		
		x	y	z
H	1	1,384521	1,989324	3,747804
N	7	1,142586	2,621556	3,222965
H	1	1,824427	2,867008	2,628620
H	1	0,351858	3,029536	3,505201
C	6	1,013190	-0,015609	3,387945
C	6	0,581745	-1,460440	3,684591
O	8	0,410769	0,628750	2,336971
O	8	1,573387	0,460442	4,343533
H	1	1,021936	-2,144948	2,957768
H	1	-0,503525	-1,544612	3,646973
H	1	0,931204	-1,718943	4,682355
H	1	0,509005	1,398921	2,368842

Tabel 5 Koordinat molekul awal asosiasi asam asetat-amoniak pada keadaan transisi

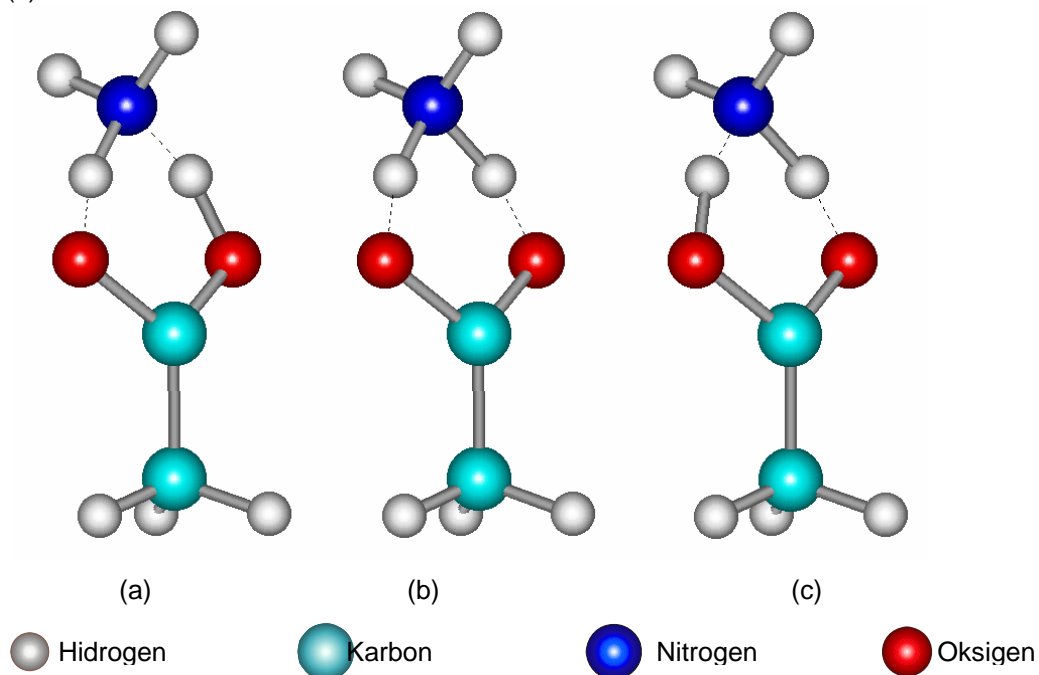
Atom	Nomor atom	Koordinat (Å)		
		x	y	z
H	1	1,381757	1,973934	3,745854
N	7	1,056681	2,409750	3,113896
H	1	1,812508	2,849663	2,621395
H	1	0,347862	3,011009	3,492762
H	1	0,685808	1,883983	2,585455
C	6	0,987634	-0,069780	3,348662
C	6	0,580838	-1,460163	3,683630
O	8	0,336869	0,378034	2,252636
O	8	1,601551	0,543081	4,382222
H	1	1,021365	-2,144876	2,957377
H	1	-0,503567	-1,544438	3,647608
H	1	0,931799	-1,719213	4,682071

Tabel 6 Koordinat molekul awal asosiasi asam asetat-amoniak pada keadaan akhir

Atom	Nomor atom	Koordinat (Å)		
		x	y	z
H	1	1,384521	1,989324	3,747804
N	7	1,142586	2,621556	3,222965
H	1	1,824427	2,867008	2,628620
H	1	0,351858	3,029536	3,505201
C	6	1,013190	-0,015609	3,387945
C	6	0,581745	-1,460440	3,684591
O	8	0,410769	0,628750	2,336971
O	8	1,573387	0,460442	4,343533
H	1	1,021936	-2,144948	2,957768
H	1	-0,503525	-1,544612	3,646973
H	1	0,931204	-1,718943	4,682355
H	1	0,509005	1,398921	2,368842



Gambar 3 Struktur molekul awal asosiasi asam asetat-air pada keadaan awal(a), keadaan transisi(b), dan keadaan akhir (c)



Gambar 4 Struktur molekul awal asosiasi asam asetat-amoniak pada keadaan awal(a), keadaan transisi (b) dan keadaan akhir (c)

Metode yang digunakan untuk proses optimisasi geometri dan perhitungan frekuensi dalam langkah ini adalah *ab initio*. Input dalam *Gaussian Job Retry* terdiri dari koordinat yang diperoleh dari penentuan spesifikasi molekul awal

hasil optimisasi geometri program *Hyperchem*. Karena menggunakan metode *ab initio* yang pada perhitungannya menggunakan secara penuh persamaan Hartree-Fock/Roothan-Hall sehingga waktu yang diperlukan untuk menyelesaikan

perhitungannya lebih lama dibanding dengan langkah penentuan spesifikasi awal.

Dari perhitungan optimisasi geometri dan perhitungan frekuensi dengan menggunakan perangkat lunak *Gaussian 94W*, diperoleh data seperti tercantum dalam tabel 7 dan tabel 8. Data

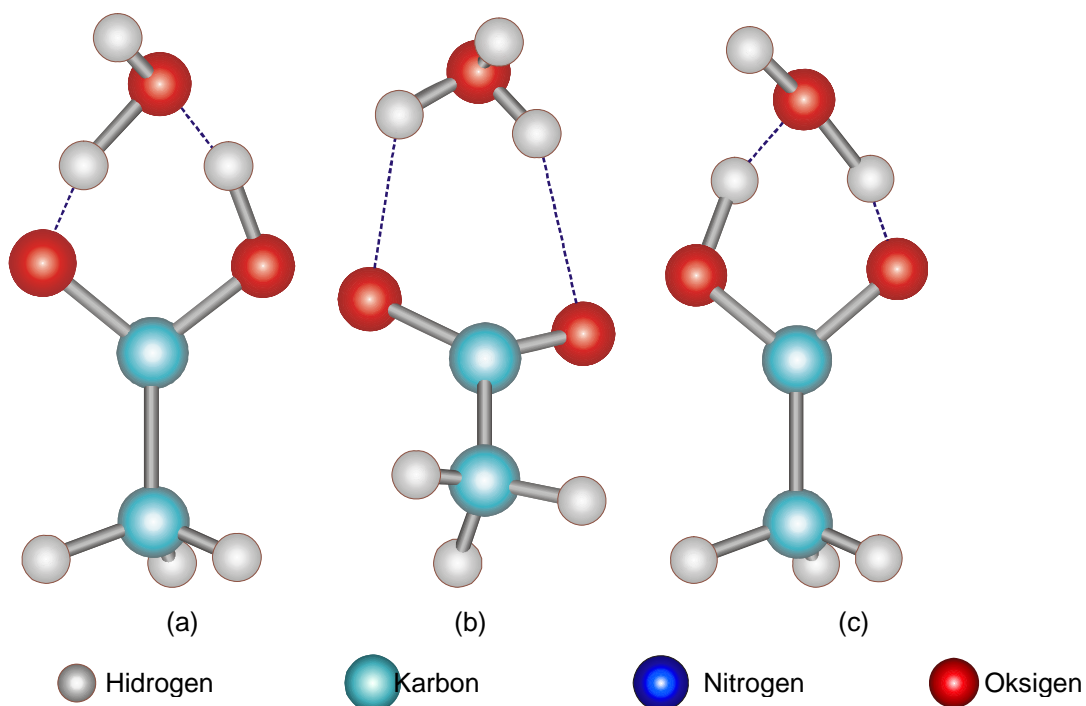
yang dihasilkan menunjukkan bahwa pada struktur transisi dari masing-masing senyawa, menghasilkan hanya satu frekuensi imajiner. Frekuensi imajiner tersebut ditandai dengan diperolehnya harga negatif pada salah satu frekuensi yang dihasilkan.

Tabel 7 Hasil perhitungan optimisasi geometri dan perhitungan frekuensi pada migrasi proton asam asetat-air

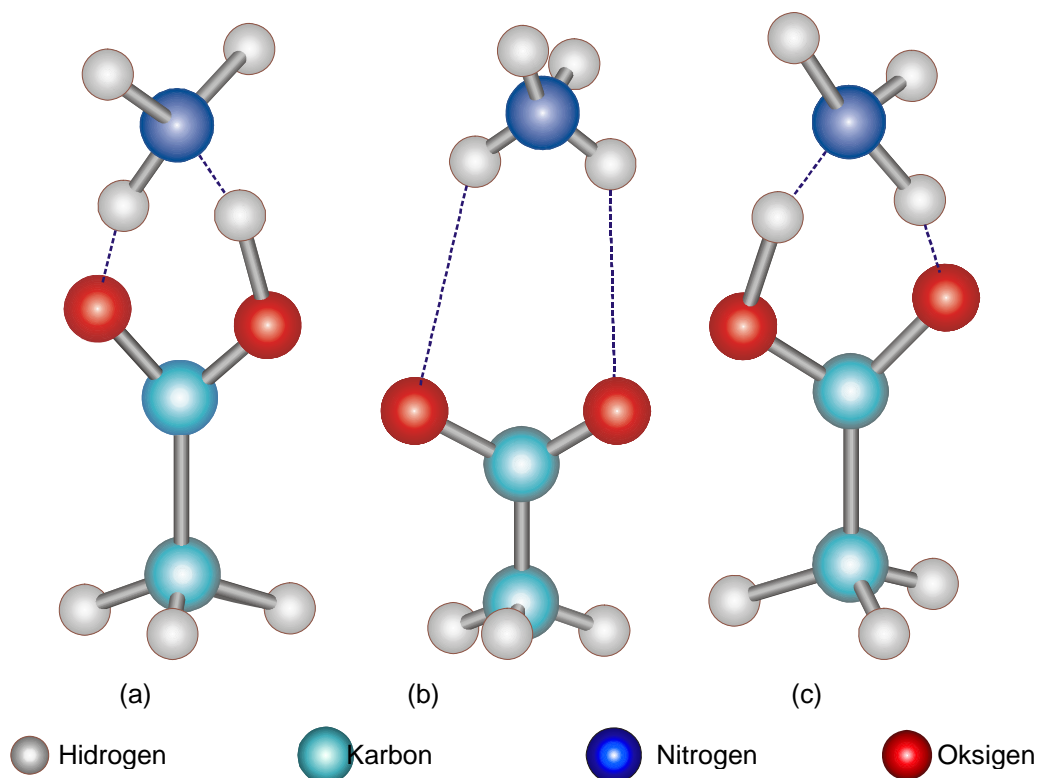
Struktur	Energi total tak terkoreksi (J/mol)	Banyaknya frekuensi imajiner
Awal	-797791475,35892	0
Transisi	-797788676,28867	1
Akhir	-797791475,35892	0

Tabel 8 Hasil perhitungan optimisasi geometri dan perhitungan frekuensi terhadap migrasi proton asam asetat-amonia

Struktur	Energi total tak terkoreksi (J/mol)	banyaknya frekuensi imajiner
Awal	-745733330,74298	0
Transisi	-745643860,09350	1
Akhir	-745733330,74298	0



Gambar 5 Bentuk geometri dari asam asetat-air pada keadaan awal (a), keadaan transisi (b), dan keadaan akhir (c) hasil optimisasi geometri



Gambar 6 Bentuk geometri dari asam asetat-amoniak pada keadaan awal (a), keadaan transisi (b), dan keadaan akhir (c) hasil optimisasi geometri

Dari data yang diperoleh sebagai keluaran dari *GAUSSIAN 94W*, langkah selanjutnya adalah mengubah data keluaran tersebut menjadi gambar 3 dimensi dari struktur-struktur yang telah dioptimisasi. Dari gambar yang dihasilkan terlihat bahwa struktur dari keadaan transisi dari migrasi proton pada ikatan hidrogen asam asetat-air dan asam asetat-amoniak adalah seperti pada gambar 5 dan 6.

Gambar tersebut menunjukkan struktur geometri dari masing masing keadaan untuk masing masing asosiasi molekul. Terlihat dari gambar tersebut bahwa terjadi migrasi proton ganda untuk masing masing asosiasi ditandai dengan adanya struktur keadaan transisi yang pada perhitungan frekuensi menghasilkan hanya sebuah frekuensi yang berharga negatif.

Pembuatan Alur Energi Potensial

Dari hasil optimisasi yang diperoleh dapat dibuat suatu aluran energi potensial total sistem yang menggambarkan perubahan energi selama proses migrasi proton.

Perhitungan Energi Aktivasi Migrasi Proton

Energi aktivasi dapat diartikan sebagai besarnya energi yang diperlukan untuk merubah

bentuk awal ke bentuk transisi sehingga migrasi proton dapat berlangsung. Energi aktivasi ditentukan dengan menghitung selisih dari energi pada keadaan awal dengan energi pada keadaan transisi.

Dengan memperhatikan hasil perhitungan energi aktivasi migrasi proton ganda pada kedua asosiasi tersebut, terlihat bahwa energi aktivasi dari asosiasi asam asetat-amoniak (89,47065 kJ/mol) lebih tinggi daripada energi aktivasi dari asosiasi asam asetat-air (2,79907 kJ/mol). Hal ini menunjukkan bahwa data hasil penelitian ini sesuai dengan penelitian terdahulu.

KESIMPULAN

1. Hasil perhitungan dengan menggunakan optimisasi geometri dan perhitungan frekuensi menunjukkan terjadinya migrasi proton dalam asosiasi asam asetat dengan air dan amoniak.
2. Struktur keadaan transisi hipotetik dari migrasi proton dalam asosiasi asam asetat dengan air dan amoniak yang telah diperkirakan merupakan struktur keadaan transisi yang diharapkan.

DAFTAR PUSTAKA

1. Tai No, K., Young Kwon, O., Yeon Kim S., Shik Jhon M. and Harold, A.S., 1995, *J. Phys. Chem.*, vol.99, hal 3478-3486
2. Levine, I.N., 1988, *Physical Chemistry*, 3rd edition, Mc Graw Hill, New York
3. Anonim, 1996, *Hyperchem™ Computational Chemistry*, Hypercube Inc., Canada
4. Foresman, J.B., and Frisch, Æ., 1996, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, 2nd edition, Gaussian Inc., Pittsburg
5. Lommerse, J.P.M., Prince, S.L., and Talyor, R., 1996, *J. Comput. Chem.*, vol.18 No.6, hal. 758.